

?	Title:	JPC4101884A2: REWRITABLE ORGANIC OPTICAL RECORDING MEDIUM
?	Derwent Title:	Rewritable single layer organic recording medium - including a crosslinkable polymer and a dye [Derwent Record]
?	Country:	JP Japan
?	Kind:	A (See also: JP03004328B2)
?	Inventor:	KAWAGUCHI TAKEYUKI;
?	Assignee:	TEIJIN LTD News, Profiles, Stocks and More about this company
?	Published / Filed:	1992-04-03 / 1990-08-22
?	Application Number:	JP1990000219062
?	IPC Code:	B41M 5/26; G03F 7/027; G03F 7/038; G11B 7/00; G11B 7/24; G11B 7/26;
?	Priority Number:	1990-08-22 JP1990000219062
?	Abstract:	<p>PURPOSE: To efficiently perform the recording of optical data due to a configurational change (bump formation) at the time of heating and the erasure of a recorded bump by constituting the recording layer provided on a substrate of a three-dimensional crosslinked polymer containing a dye so that the crosslinking density of the crosslinked polymer is continuously attenuated from the surface of the recording layer in a thickness direction.</p> <p>CONSTITUTION: A photo-crosslinkable polymer or oligomer containing a dye is applied to a substrate 1 and irradiated with active rays to form a three-dimensional crosslinked body 2. At this time, the irradiation with active rays is carried out so that the crosslinking density of the crosslinked body is continuously attenuated from the surface of the coated layer in a thickness direction. The polymer or oligomer is a thermoplastic one wherein no flow deformation is generated by heating after crosslinking and the surface of the coated layer is in a resinous state but the interior thereof is in a rubbery state at room temp. and the surface crosslinked layer of the coated layer is also in a rubbery state under the heating due to the irradiation with recording and erasing laser beam. The thermoplastic polymer or oligomer is one having a UV crosslinkable functional group selected from an epoxy resin, a polycarbonate resin, a modified phenoxy resin, a polyurethane resin, a polyester resin and a polyamide resin.</p> <p>COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio</p>

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報(A)

平4-101884

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月3日

B 41 M 5/26
G 03 F 7/027
7/038
G 11 B 7/00
7/24
7/26

5 1 1

F
A
B

9019-2H
7124-2H
9195-5D
7215-5D
7215-5D
7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全11頁)

⑭ 発明の名称 書換え可能な有機光記録媒体

⑰ 特 願 平2-219062

⑱ 出 願 平2(1990)8月22日

⑲ 発 明 者 川 口 武 行 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑳ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発明の名称

書換え可能な有機光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に設けられた記録層が色素〔D〕を含む三次元ポリマー架橋体からなり、かつ該架橋体の架橋密度が表面から膜厚方向に連続的に減衰していることを特徴とする書換え可能な有機光記録媒体。

(2) 記録層の表面層が室温では樹脂状態、高温ではゴム状態にあり、かつ内部が室温でも高温でもゴム状態にあることを特徴とする請求項1記載の有機光記録媒体。

(3) 三次元ポリマー架橋体が、光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕の光架橋体であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の有機光記録媒体。

(4) 光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕が、UV光架橋性官能基を含有するエポキシ、ポリ

カーボネートおよび変性フェノキシから選ばれた少なくとも一種のポリマーまたはオリゴマー〔P〕であることを特徴とする請求項3記載の有機光記録媒体。

(5) 基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、その架橋密度が表面から膜厚方向に連続的に減衰するように活性光線照射を行うことを特徴とする有機光記録媒体の製造法。

(6) 基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、色素あるいは光架橋性ポリマーの少なくとも一方が、活性光線の波長域に吸収帯を有することを特徴とする請求項5記載の有機光記録媒体の製造法。

(7) 基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに

際し、活性光線の波長域に吸収帯を有する化合物を添加することを特徴とする請求項5または6記載の有機光記録媒体の製造法。

(8) 請求項1記載の有機記録媒体に、色素の吸収波長に対応する波長で発振する強いレーザー光を照射して、加熱・急冷することによって記録層に隆起部(バンパ)を形成させ、かつ該バンパをゴム状態まで加温・徐冷することによって該バンパを減少させることを特徴とする記録・消去法。

(9) 記録・消去に際して、回転または直進する有機光記録媒体上にレーザー光をパルス状に照射することにより記録し、連続照射することにより消去することを特徴とする請求項8記載の記録・消去法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規な光学情報記録媒体およびその製造法ならびに記録、消去方法に関する。さらに詳しくは、熱時の形状変化(バンパ形成)による光

の場合は、ポリマーの流動変形によるビット形成によって記録を行うため、いったん形成した記録ビットを消去するためには該記録ビットを含むトラック全体をレーザー光照射により加熱したのち徐冷して消去するか、記録媒体全面を加熱、徐冷することにより消去することが必要であった。さらに、別の従来技術(特開昭60-69846号公報、63-136337号公報、63-136338号公報、63-164042号公報)によれば、レーザー光照射により加熱・膨張しドーム状突起部(バンパ)を形成する膨張層、およびこの形状を保持する保持層とからなる記録・消去の可能な媒体が提案されている。この媒体に記録を行う場合は、あらかじめ膨張層に混合された色素の吸収波長(λ_1)でレーザー光照射を行い、該膨張層がバンパを形成し、保持層がこの形状を維持できるようにする。また、形成されたバンパの消去を行う場合は、予め保持層に混合された色素の吸収波長(λ_2)でレーザー光照射を行い、保持層をその T_g 以上に加熱してバンパ形状の維持が困難となるようにする。

学情報の記録と、記録バンパの消去が効率よく行える有機ポリマー/有機色素混合系の記録媒体に関する。

背景技術とその問題点

従来、有機色素を用いた光記録媒体は多数提案されている(例えば、特開昭61-163891号公報、61-268487号公報、62-56191号公報、62-122787号公報、62-39286号公報、63-72594号公報)。また有機色素と有機ポリマーとを組合せた光記録媒体も多数提案されている(例えば、特開昭62-90291号公報、63-62794号公報、63-191691号公報)。しかしながら、これらの記録媒体における記録原理は、色素が光(多くはレーザー光)を吸収して生じる熱による記録媒体の非可逆的な形状変化(多くの場合、ビット形成)に基づいているため、記録の消去がきわめて困難であるか不可能であった。すなわち、色素単独媒体の場合は、色素の気化、離散を伴うビット形成により記録を行うため、いったん形成したビットを消去することは不可能であった。また、ポリマーと色素の混合系

この開示された方法によれば、確かに記録と消去を可逆的に行うことができるが、つぎのような問題点も生じる。すなわち、a)記録と消去用の二波長レーザーが必要、b)吸収極大波長の異なる二種類の色素および二種類のポリマーが必要、およびc)記録媒体の層構成が複雑であるなどの問題点がある。また、色素/ポリマーからなるこの二層媒体の場合、記録を効率よく行う、言換えればバンパをできるだけ高くするには、保持層の熱膨張の程度が高い状態で該層を急速にガラス状態にもどす必要がある。そのためには、保持層のポリマーの T_g ができるだけ高くなくてはならない。いっぽう、消去を効率よく行うためには逆に保持層の T_g が低い方がよい。しかも、消去可能な媒体を得るためには、保持層がレーザー光照射により非可逆的に変形すること、すなわちポリマーの流動変形が起こることは好ましくない。上記開示の方法に記載された膨張層用のポリマーには高い熱膨張率とゴム弾性率とが要求される。一般に高いゴム弾性と熱膨張率を得るためには、樹脂の架橋度を適

度に抑制することが必要である。しかしながら、架橋度を低めに抑えることにより得た膨張層樹脂は保持層塗工の際の溶媒によって膜破壊を受けたり、膨張層色素の溶出が起こったりしやすい。このように保持層と膨張層の樹脂の要求される各特性は相反するものであることが多く、これらをバランスすることは容易ではない。

こうした技術的な課題を抱えた二層型の記録媒体に対して、我々はさきに一層からなる書換え可能な光記録有機媒体およびこの媒体を用いた記録ならびに消去の方法を提案した(特願平1-5889号、1-71999号)。この媒体は低温で樹脂状態、高温でゴム状態に可逆的に変化する有機媒体中に高い反射および吸収特性を有する色素を含有させるものである。色素の吸収波長に対応した波長で発振する強いレーザ光の照射により、該照射スポットを部分的に急加熱、急冷することによって、隆起部(バンパ)を形成でき、該バンパ部への弱いレーザ光照射によって該バンパを加温徐冷することによって減少することができるものである。

媒体の作成の場合の問題点は解決されない。また、溶媒蒸発の速度を制御することのみによっては、記録特性に重要な役割を果たす樹脂の架橋密度を、媒体表面から内部層に向かって勾配をつけることはできなかった。

発明の目的

かかる状況に鑑みて本発明者らは、有機溶媒に可溶性でコーティング製膜ができ、かつ上記の二層媒体の利点と単層媒体の利点とを合わせて有する媒体、その製造法および記録・消去法を提供することを検討した。

発明の構成

本発明は、UV光照射によって架橋しうる樹脂にUV光照射することによって架橋密度勾配を設けた樹脂と有機色素とから構成される媒体が、これらの問題を有しない、すなわち前記した二層媒体における保持層と膨張層の機能を兼ね備え、かつ上記の単層媒体で見られた問題点を有しない新しい光情報記録媒体となりうることを見だし、本発明を完成するに至った。

この媒体は二層媒体に比べて成膜工程が簡略であり、二層媒体の成膜中に見られやすい膨張層の膜破壊や色素の溶出などの問題もなくなった。しかしながら、本来二層媒体の保持層と膨張層とが発現すべき機能を一層で発現しようとしているために、媒体の特性が中途半端になりやすいといった欠点があった。すなわち、記録の際には高い熱膨張率を示し、室温では高い弾性率を示す材料を単一の樹脂から得ることはそう容易なことではなかった。

上記とは別の提案として、単層媒体の表面に色素溶液を塗工することにより膜厚方向に色素の濃度勾配を設けた単層媒体や、表面と膜内部からの溶媒の蒸発速度の違いを利用した非対称構造の媒体の提案もなされている(特開昭63-136338号公報)。この提案によれば、たしかに媒体表面と内部との色素濃度差を設けたり、膜厚方向での樹脂の密度を変えることは可能である。しかしながら、色素溶液を別途塗工する場合、塗工溶媒による媒体の破壊や製膜工程数の問題などが発生し、二層

すなわち、本発明は、基板上に設けられた記録層が色素[D]を含む三次元ポリマー架橋体からなり、かつ該架橋体の架橋密度が表面から膜厚方向に連続的に減衰していることを特徴とする書換え可能な有機光記録媒体である。

上記光記録媒体において、記録層の表面層が室温では樹脂状態、高温ではゴム状態にあり、かつ内部が室温でも高温でもゴム状態にあることがよい。

ここで、室温とは通常0~40℃程度であり、高温とは80~150℃程度をいうが使用するポリマーによってそれぞれ異なる。

三次元ポリマー架橋体は、光架橋性ポリマーまたはオリゴマー[P]の光架橋体であることが好適である。

光架橋性ポリマーまたはオリゴマー[P]が、UV光架橋性官能基を含有するエポキシ、ポリカーボネートおよび変性フェノキシから選ばれた少なくとも一種のポリマーまたはオリゴマー[P]であることが好適である。

また本発明は、基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、その架橋密度が表面から膜厚方向に連続的に減衰するように活性光線照射を行うことを特徴とする有機光記録媒体の製造法を包含する。

基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、色素あるいは光架橋性ポリマーの少なくとも一方が、活性光線の波長域に吸収帯を有することが好適である。

基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、活性光線の波長域に吸収帯を有する化合物を添加することができる。

また、本発明は、有機記録媒体に、色素の吸収波長に対応する波長で発振する強いレーザ光を照

射して、加熱・急冷することによって記録層に隆起部（バンパ）を形成させ、かつ該バンパをゴム状態まで加温・徐冷することによって該バンパを減少させることを特徴とする記録・消去法を包含する。

記録・消去に際して、回転または直進する有機光記録媒体上にレーザ光をパルス状に照射することにより記録し、連続照射することにより消去することができる。

本発明に係わる光記録媒体は、活性光線の照射により架橋しうるポリマーまたはオリゴマー〔P〕層中に、該ポリマーまたはオリゴマー〔P〕に相溶性のある一種または二種以上の色素〔D〕を含有させたのち、活性光線を照射して該ポリマーまたはオリゴマー層を架橋してなる光学情報記録媒体であって、架橋された該ポリマーまたはオリゴマー層がその表面から膜厚方向に架橋密度が減衰するように勾配が設けられており、かつ色素〔D〕の吸収波長に対応した波長で発振する強いレーザ光の照射により該照射スポットを部分的に急加熱

・急冷却することによって媒体表面に隆起部（バンパ）を形成でき、かつ弱いレーザ光照射によって該バンパをゴム状態まで加温・徐冷することによって、該バンパを減少することのできる光学情報記録媒体である。

また、本発明に係わる光学情報記録媒体の製造方法は、基板上に色素を含む光架橋性ポリマーまたはオリゴマー〔P〕を塗工後、活性光線を照射することにより、三次元架橋体を形成せしめるに際し、その架橋密度が表面から膜厚方向に連続的に減衰するように活性光線照射を行うことを特徴とする。

また、本発明に係わる光記録・消去方法は、上記の記録媒体にレーザ光を照射して情報の記録を行うに際して、i)該記録媒体中の色素〔D〕の吸収波長に対応した波長で発振する強いレーザ光を照射することにより、該照射スポットを部分的に急加熱、急冷し、媒体表面に隆起部（バンパ）を形成することで情報を記録する工程、およびii)いったん形成したバンパへの弱いレーザ光照射に

より、該バンパをゴム状態にまで加温・徐冷し、該バンパを減少することで情報を消去する工程からなる光学情報の記録および消去方法である。

本発明の記録消去の原理を第1図に従い、さらに詳しく説明する。透明基板(1)上に本発明に係わる記録媒体(2)が形成されている。この媒体(2)は活性光線の照射によって架橋されており、表面側から基板側に向かって架橋密度勾配が設けられている(第1図1a)。該媒体に基板側または媒体表面側から色素〔D〕の吸収波長で発振するレーザ光を照射することにより、媒体表面にバンパ(3)を形成し、情報の記録を行う(第1図1b)。いったん、書き込まれた記録の消去はレーザ光強度を書き込み時より弱くし、照射部の温度が媒体表面近傍の架橋層の樹脂の T_g よりもわずかに高くなるようにバンパに照射することにより行なわれる。記録された情報の再生は媒体表面の架橋樹脂層が、その T_g 以上にならないような非常に弱い強度のレーザ光を媒体表面に照射し、バンパの有無、および形状の違いを反射率の違いとして

検知することにより行われ、また、必要に応じて媒体表面の反射率を増加させるために、媒体層表面および／または基板表面に反射層をさらに設けても構わない。

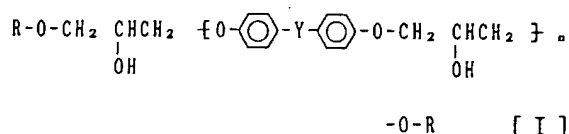
本発明に用いられる基板(1)は、透明なものであれば特に制限されるものではない。具体例としては、ポリカーボネート、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(メチルメタクリレート)およびガラス板などが挙げられる。これらの基板は板状であっても、また、フィルム状であっても構わない。

本発明に用いられるポリマー[P]は、活性光線の照射により架橋しうる熱可塑性ポリマーまたはオリゴマーであって、架橋したのちの加熱により流動変形を起こさず、しかも室温では表面近傍の層は樹脂状態、内部はゴム状態となり、記録および消去用レーザー光の照射による加熱下では表面近傍の架橋層もゴム状態になるものである。媒体表面近傍の架橋層の樹脂のT_gは60～150℃の範囲にあるものが好ましい。T_gが60℃より低いと、記

録部のバンクが媒体保存中に減少する可能性が高くなる。また、T_gが150℃より高くなると、記録の消去時に媒体の消去が困難となり、記録消去特性が悪くなる。かかる樹脂の具体的な例のうち、熱可塑性ポリマーまたはオリゴマー[P]としては、UV光架橋性官能基を含有するエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、変性フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた一種または二種類以上のものである。

本発明において用いられる光架橋性の官能基を有するエポキシとしては、エポキシ(メタ)アクリレート、およびエポキシノボラック(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

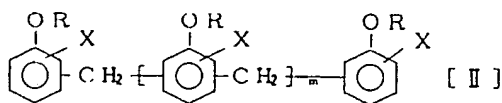
エポキシ(メタ)アクリレートは下記一般式：



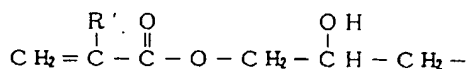
式中、Yは炭素数1～5のアルキレン基、Rが(メタ)アクリロイル基、nが1～20の整数である。

で表わされる化合物である。該式中、Yがメチレン基、2,2-アロピレン基であるエポキシアクリレートが、高いT_gを有するので消去特性の低下をまねかず記録特性が高くてできるので好ましい。

一方、エポキシノボラックアクリレートは、下記一般式：



式中、Rは

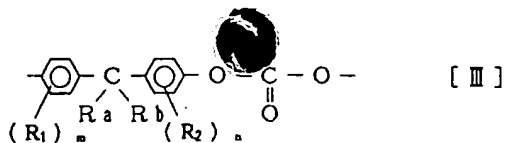


(R'はメチル基または水素原子)、mは炭素数1～20の整数であり、Xは水素原子、ハロゲン原子またはメチル基である。

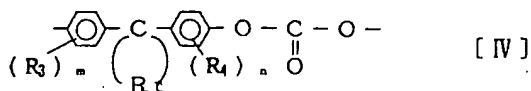
で示される化合物である。また、アクリレートの方がメタアクリレートより反応性が高く好ましい。

本発明においてはこれらの化合物を単独で用いてもよいし、複数の混合物として用いてもよい。また、本発明の趣旨を損なわない30重量%以下の範囲でその他の多官能のアクリレートを併用してもよい。これは、反応性を高めたり、T_gを制御したり、あるいは膜の力学的特性を上げたり、また色素との相溶性を上げる上で有効である。好適に用いられる多官能(メタ)アクリレートとしては、エチレンジ(メタ)アクリレート、テトラメチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、多官能ウレタンアクリレートが挙げられる。

本発明において用いられるポリカーボネートとしては、下記一般式

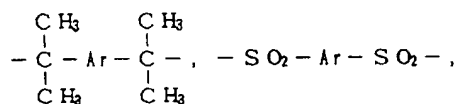


または下記一般式 [II] :



式 [III] 中、 R_1 および R_2 は同一または異なり炭素数 2~8 の一価の脂肪族不飽和炭化水素基であり、 R_a および R_b は同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子を有していてもよい炭素数 1~8 の飽和炭化水素基または芳香族炭化水素基である。

式 [IV] 中、 R_3 および R_4 は同一または異なり炭素数 2~8 の一価の脂肪族不飽和炭化水素基であり、 R_c は炭素数 4~10 の二価の飽和炭化水素基である。式 [III], [IV] 中、 m および n はそれぞれ 0, 1 または 2 であり、かつ $m+n$ は 1 以上である。

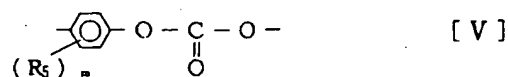


$\text{---} \text{O} \text{---} \text{Z} \text{---} \text{O} \text{---}$ 基のいずれかを表わす。ただし、 Ar は核置換されていてもよい炭素数 6~12 のアリーレン基である。また、 Z は炭素数 2~4 のアルキレン基、 R_6 および R_7 は同一または異なり炭素数 2~8 の一価の脂肪族不飽和炭化水素基である。また、 m および n はそれぞれ 0, 1 または 2 であり、かつ $m+n$ は 1 以上である。

で表わされる単位を少なくとも 10 モル % 以上含むポリカーボネートを架橋したものである。

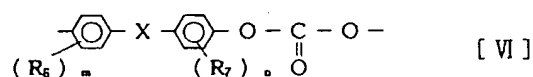
上記ポリカーボネート [III], [IV], [V] および [VI] 中のそれぞれ $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ および R_7 に用いられる脂肪族不飽和炭化水素基の好適例としてはビニル基, アリル基, プロベニル基, イソプロベニル基, 1,4-ブタジエニル基, 1,3-ペンタジエニル基などが挙げられる。また、 R_a, R_b に用いられる飽和炭化水素基の好適例としてはメチル基, エチル基, プロピル基, イソブ

または下記一般式 [V] :



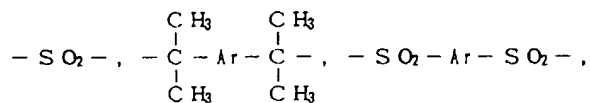
式 [V] 中、 R_5 は炭素数 2~8 の一価の脂肪族不飽和炭化水素基である。また、 m は 1 または 2 である。

からなる単位を少なくとも 10 モル % 以上含むポリカーボネートを架橋したものおよび下記一般式 [VI] :



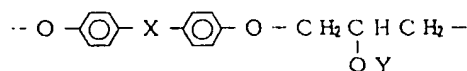
式 [VI] 中、 X は炭素数 2 以上のアルキレン基, フェニレン基, シクロアルキレン基, アラルキレン基, $\text{---} \text{O} \text{---}$, $\text{---} \text{S} \text{---}$, $\text{---} \text{SO}_2 \text{---}$,

ロピル基, イソブチル基などが挙げられる。また、ポリカーボネート [IV] 中の R_c の好適例を、結合している炭素数を含めた環状二価基として示すと、シクロペンチリデン基, シクロヘキシリデン基, ビシクロ [2.2.1] ヘプタリデン基などが挙げられる。また、ポリカーボネート [VI] 中の X の好適例としては、フェニレン基, シクロアルキレン基, アラルキレン基, $\text{---} \text{O} \text{---}$, $\text{---} \text{S} \text{---}$,



$\text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_2 \text{---} \text{O} \text{---}$, $\text{---} \text{O} \text{---} (\text{CH}_2)_4 \text{---} \text{O} \text{---}$ 基などが挙げられる。

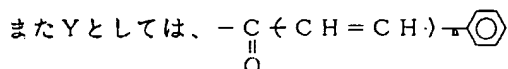
本発明において用いられる変性フェノキシとしては下記一般式 :



式中、 X は炭素数 1~10 の二価の脂肪族、脂環

族炭化水素基である。また、Yは光反応性の置換基を表わす。

で示される繰返し単位を有する樹脂が用いられる。好適なXとして、メチレン、1,1-エチレン、2,2-プロピレン、2,2-ブチレン、2,2-4-メチルペンチレン、1,1-シクロヘキシレンなどの脂肪族および脂環族炭化水素基が挙げられる。



および $-\text{C}(\text{O})\text{-C(R)=CH}_2$ などが挙げられる。

式中、nは1または2、Rは水素原子またはメチル基を表わす。

このような樹脂は単独重合体でも共重合体でもよい。

本発明においては、上記置換基Yで表わされるような光反応性エステル基が好ましく用いられる。すなわち、このような官能基を導入することにより、該樹脂を三次元架橋硬化することが可能にな

る。使用される紫外線としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が好適に用いられている。光源のパワーは、1mW/cm²～1kW/cm²が用いられる。照射時間は光源のパワーおよび光反応速度に依存するが、1秒～1時間、好ましくは10秒～10分の間で行なわれる。

本発明に用いられるポリカーボネートの架橋反応を紫外光線の照射により行う場合には、光ラジカル開始剤のほかに好ましくは架橋剤の共存下で塗工後紫外線照射することにより行なわれる。この場合に好適に用いられる架橋剤としては、(1) ポリアリル化合物、(2) 多官能アクリレート、(3) ポリメルカプタンおよび(4) 多官能アジド化合物などが挙げられる。ポリアリル化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルエーテルなどのジアリル化合物が好適例として挙げられる。多官能アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリス

リ、保持層にレーザ光照射した場合に好ましくない非可逆的な流動変形を制御することができる。それとともに、架橋硬化反応を紫外線照射で行うことができ製造工程の上でも有利である。

以上述べた本発明に用いられる樹脂のうちで、エポキシ(メタ)アクリレートおよびノボラックエポキシ(メタ)アクリレートを用いて、紫外線硬化反応を行う場合は、光反応開始剤の共存下で該反応を行うのが好ましい。また、変性フェノキシを用いる場合は光反応開始剤の共存はかならずしも必須ではない。好適に使用される光反応開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン系開始剤；ベンジル、フェニルメトキシジケトンなどのジケトン系開始剤；ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系開始剤；2,4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系開始剤、2-メチルアントラキノン、カンファーキノンなどのキノン系開始剤などが好ましく用いられる。必要に応じてアミン系促進剤などの促進剤の併用

リトールテトラアクリレートなどが代表的な例として挙げられる。ポリメルカプタンとしては、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)や1,4-ジメルカプトヘキサンなどが挙げられる。多官能のアジド化合物としては、熱安定性が比較的良好な芳香族系アジドが好ましく用いられる。好適に用いられる多官能アジドとしては、4,4'-ジアジドベンザルアセトン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ジ[4-(4'-アジドフェニル)ブタジエニル]ケトン、4,4'-ジアジドカルコン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸などが挙げられる。上記架橋剤の内、ポリアリル化合物、多官能アクリレート、およびポリメルカプタンを使用する光架橋反応においては光ラジカル開始剤の共存が好ましい。好適な光ラジカル開始剤としては、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどのベンゾフェノン系化合物、ベンジル、フェニルメトキシジケトンなどのジケトン系化合物、

ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系化合物、2,4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物、2-メチルアントラキノン、カンファーキノンなどのキノン系化合物などが好ましく用いられる。また、必要に応じて上記開始剤以外の光架橋反応促進剤（例えばN,N-ジエチルアミノベンゼン誘導体）を併用することも可能である。照射源としては水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メチルハライドランプなどが好適に用いられる。光源のパワーは、 $1\text{ mW}/\text{cm}^2 \sim 1\text{ kW}/\text{cm}^2$ が用いられる。照射時間は光源のパワーおよび光反応速度に依存するが、1秒～1時間、好ましくは1秒～10分間で行なわれる。

本発明のポリマー〔P〕は、レーザ光照射により、非可逆的な流動変形やビットの形成が起こらないようにするために、架橋構造が導入される。その際、架橋密度は媒体表面ほど高く、基板側に向かうにつれて低くなるように架橋条件を設定することが必要である。このように架橋密度を制御

することにより、媒体表面近傍の樹脂層は室温で高い弾性率を示すようになり、パンプの保持能力が高くなる。また、媒体内部の樹脂層の架橋密度は表面に比べて低く抑えられているために、記録の際に熱膨張しやすくパンプコントラストが高くなる。

上記樹脂層の架橋密度の制御方法としては、該樹脂がUV光領域において十分な吸光度を有する場合は、その膜厚方向にUV光強度が効果的に減衰するように膜厚を制御したのちにUV光照射を行う。樹脂層表面から入射したUV光は、その強度の $1/10 \sim 1/100$ が該層裏面に透過するように減衰されるのが好ましい。このような減衰率を達成するのに好ましい膜厚としては、UV光に対する樹脂の吸光度にも依存するが、一般的に $0.2 \sim 5.0\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が選ばれる。

上記以外に樹脂層に架橋密度勾配を設ける方法として、近赤外光吸収色素がUV光領域でも十分な吸光度を有する場合は、その添加量を制御する

ことによっても膜厚方向でのUV光強度を効果的に減衰することができる。また、樹脂も色素もUV光領域での吸光度が充分でない場合は、UV光吸収性の添加剤を別途添加してもよい。UC光領域でも十分な吸光度を有する本発明の近赤外光吸収色素としては、シアニン色素、ポリメチン色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ニッケルジチオール錯体およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの好適な添加量は、UV光に対するモル吸光係数および樹脂層の膜厚に依存し、実験によって決定される。一例として、後述のニッケル錯体〔PA-1006、三井東圧ファイン欄〕を用いる場合は樹脂に対して20phr添加し、樹脂層の膜厚を $4\text{ }\mu\text{m}$ に制御した場合に、入射光の減衰率が約 $1/10$ になる。また、本発明に用いられるUV光吸収性の添加剤としては一般に紫外線吸収剤としてよく知られているサリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系などが用いられる。

本発明に使用される色素〔D〕としては、上記

ポリマー〔P〕に高い親和性を有し、熱およびレーザ光に対し安定なものであれば、使用できる。色素〔D〕の好適な具体例としては、フタロシアニン、ナフトロシアニン、ナフトキノン、ニッケルジチオール錯体およびシアニンに代表されるポリメチン系色素などが挙げられる。中でも特に好ましい色素は、芳香核が炭素数2～20のアルキル基、アリール基またはアリーロキシ基で置換された、有機溶剤に可溶性のフタロシアニン誘導体およびナフトロシアニン誘導体、ならびに中心金属が炭素数2～20のアルキロキシ基、アルキルシロキシ基またはアリールシロキシ基で置換された、有機溶剤に可溶性のナフトロシアニン誘導体である。これらの色素はポリマー〔P〕と混合され、本発明の記録媒体を構成する。ポリマー〔P〕に対する色素〔D〕の混合割合は、特に限定されるものではないが、〔P〕に対する〔D〕の重量比で、2～50%が好ましい。

上記の本発明の記録媒体を用いて、光情報の記録を行うに際しては、前記した用に該記録媒体を

構成するポリマー〔P〕の樹脂→ゴム転移温度以上になるようにレーザ光照射を行い、媒体表面にバンパを生ぜしめ、その後の急冷過程によって該バンパの形状を保持する。また、上記の方法により形成されたバンパ（情報）を消去するに際しては、該媒体を構成するポリマー〔P〕の樹脂→ゴム転移温度よりわずかに高い温度になるようにレーザ光照射を行い、その後の徐冷過程によって該バンパを減少させ、情報を消去する。情報の記録に使用されるレーザ光源は使用する色素〔D〕にもよるが、近赤外色素を用いる場合は、例えばガリウム／ヒ素系半導体レーザが使用でき、可視光吸収色素を用いる場合は、ヘリウムネオンレーザ、アルゴンレーザ、ルビーレーザおよび色素レーザが使用できる。情報の記録の際には、これらのレーザを出力5〜30mW、好ましくは7〜20mWで5〜0.1 μ秒照射する。レーザ照射条件が上記の範囲よりもゆるやかであると記録が不十分になり、上記の範囲よりもきびしいと媒体が流動変形を起こし、以後の消去が不可能となる。一方、情報の消

去に際しては、上記のレーザ光を出力1〜10mW、好ましくは3〜7mWの出力で0.1〜20μ秒照射する。

発明の効果

以上述べたように本発明の記録方法は、ポリマー〔P〕の特異な熱特性を利用し、光照射部でのバンパの形成と消滅による反射率の変化を読み取することを基本原理としている。したがって、本発明の記録媒体は、記録部の色素の蒸発や離散を伴わないために可逆的であり、消去可能である。また、本発明の記録媒体はスピンコーティング、キャストイングのいずれかにより製膜が容易に行えるため、媒体コストが安価になるという工業上の利点も有している。

実施例

以下に、本発明を実施例に従ってさらに詳しく説明する。

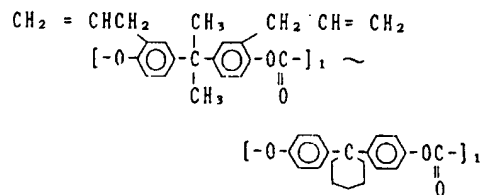
（参考例1）

2,2'-ジアリルビスフェノールA〜1,1'-シクロヘキシレンビスフェノールZコポリカーボネート

の製造法

攪拌機、温度計、ガス導入管および還流冷却器を備え付けた1リットルの三つ口丸底フラスコに乾燥した窒素ガスを流しながら、48.5%のカ性ソーダ水溶液53.7重量部、水230.8重量部、2,2'-ジアリルビスフェノールA 31.4重量部、1,1'-シクロヘキシレンビスフェノールZ 27.3重量部を加えて溶解した。この溶液を氷浴で20℃に冷却し攪拌しながらホスゲンガス26.2重量部を1時間かけて徐々に導入した。その後、48.5%のNaOH水溶液8.4重量部を加え、さらに反応停止剤としてp-tert-ブチルフェノール0.61重量部を加えた後、30℃で1時間重合反応を続けた。反応終了後、塩化メチレン層を分離してHCl酸性にしたのち、水洗を繰り返して溶存塩類を除去した。その後、塩化メチレンを蒸発して固体を得た（収率99%）。かくして得られた重合体の塩化メチレン中、20℃で測定した比粘度は0.21であった。このものは、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノンなどに10重量%可

溶であった。また、水素核磁気共鳴スペクトルによる測定の結果、このものは下記式の2,2'-ジアリルビスフェノールA〜ビスフェノールZの1:1共重合ポリカーボネートであることが確認された。



（参考例2〜5）

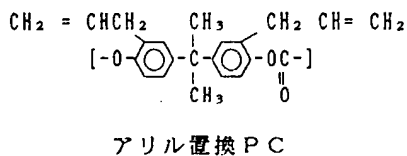
UV光照射により架橋密度勾配を設けた媒体の作成

参考例1で得たアリル置換ポリカーボネート共重合体100重量部、シアニン色素（NK-125、日本感光色素）10重量部、ペンタエリスリトールテトラ（3-メルカプトプロピオネート）10重量部およびイルガキュア907、1重量部をクロロホルム

に溶解して10重量%の均一溶液を得た。この溶液を下記表に記載の膜厚(参考例2~5)になるようにガラス基板上にスピンコートしたのち80℃にて10分間乾燥した。しかる後、この皮膜に照射エネルギー量が $1.2\text{J}/\text{cm}^2$ になるように高圧水銀灯光を照射することにより皮膜を硬化した。得られた皮膜中の二重結合残存率をフーリエ変換赤外吸収スペクトル中の 810 cm^{-1} および 1635 cm^{-1} のC=C二重結合に基づく吸収ピークの減少率測定により求めたところ、表1に記載のように、膜厚の増加に伴って二重結合の残存率は増加した。このことから、膜厚の制御により上記媒体のUV光反応率、すなわち架橋密度を制御できることが判った。

参考例	膜厚 (μm)	二重結合残存率 (%)
2	0.56	33.2
3	1.01	45.6
4	2.60	66.2
5	3.43	70.1

部(バンパ)の形成が認められた。引続き、この記録スポット上に、ビーム径 $5\mu\text{m}$ 、発振波長 780nm の7mW半導体レーザー光を8 μ 秒間照射したところ、上記のバンパは顕微鏡観察では確認できない程度に消滅していた。この結果から、上記の記録媒体は記録・消去の可能な光学情報記録媒体となりうることが判った。



(実施例3)

実施例1において媒体樹脂として、アリル置換ポリカーボネート共重合体を用いる代わりに、下記のエポキシアクリレートオリゴマーを用いて参考例2~5と同様の条件でUV光照射を行うことにより、厚み $3.1\mu\text{m}$ の架橋媒体を得た。かくして得られた媒体に、 830nm の発振波長と先頭出力

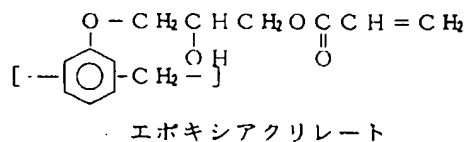
(実施例1)

参考例4で得た媒体に、 830nm の発振波長と先頭出力10mWの半導体レーザー光を照射したところ、媒体表面に直径 $1.4\mu\text{m}$ の明瞭な隆起部(バンパ)の形成が認められた。引続き、この記録スポット上に、ビーム径 $5\mu\text{m}$ 、発振波長 780nm の7mW半導体レーザー光を6 μ 秒間照射したところ、上記のバンパは顕微鏡観察では確認できない程度に消滅していた。この結果から、上記の記録媒体は記録・消去の可能な光学情報記録媒体となりうることが判った。

(実施例2)

実施例1において媒体樹脂として、アリル置換ポリカーボネート共重合体を用いる代わりに、下記のアリル置換ポリカーボネート単独重合体を用いて参考例2~5と同様の条件でUV光照射を行うことにより、厚み $3.1\mu\text{m}$ の架橋媒体を得た。かくして得られた媒体に、 830nm の発振波長と先頭出力10mWの半導体レーザー光を0.24 μ 秒間照射したところ、媒体表面に直径 $1.4\mu\text{m}$ の明瞭な隆起

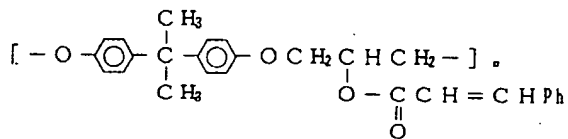
10mWの半導体レーザー光を0.12 μ 秒間照射したところ、媒体表面に直径 $1.6\mu\text{m}$ の明瞭な隆起部(バンパ)の形成が認められた。引続き、この記録スポット上に、ビーム径 $5\mu\text{m}$ 、発振波長 780nm の7mW半導体レーザー光を6 μ 秒間照射したところ、上記のバンパは顕微鏡観察では確認できない程度に消滅していた。この結果から、上記の記録媒体は記録・消去の可能な光学情報記録媒体となりうることが判った。



(実施例4)

実施例1において、媒体樹脂として、アリル置換ポリカーボネート共重合体を用いる代わりに、ケイ皮酸変性フェノキシ樹脂を用いて参考例2~5と同様の条件でUV光照射を行うことにより、

厚み2.1 μm の架橋膜を得た。かくして得られた媒体に、発振波長830nm、強度10mWの記録用レーザー光を60 μs 間照射したところ、明瞭なバンパ形成が認められた。引続き、この記録スポット上に、ビーム径5 μm 、発振波長780nmの7mW半導体レーザー光を6 μs 間照射したところ、上記のバンパは顕微鏡観察では確認できない程度に消滅していた。この結果から、上記の記録媒体は記録・消去の可能な光学情報記録媒体となりうることが判った。



ケイ皮酸変性フェノキシ樹脂

(実施例5)

参考例2において、基板としてガラス板を用いる代わりに、アルミニウムの円盤を用い、この表

面により、膜厚方向に架橋密度勾配のない実質的に均質な完全架橋媒体を得た。この媒体を実施例4と同様の方法で半導体レーザー光照射を行ったところ、記録感度は0.36 μs 、消去感度は12 μs といずれの感度とも実施例3の架橋密度勾配付き媒体の感度（それぞれ、0.12 μs および8 μs ）よりも低かった。

4. 図面の簡単な説明

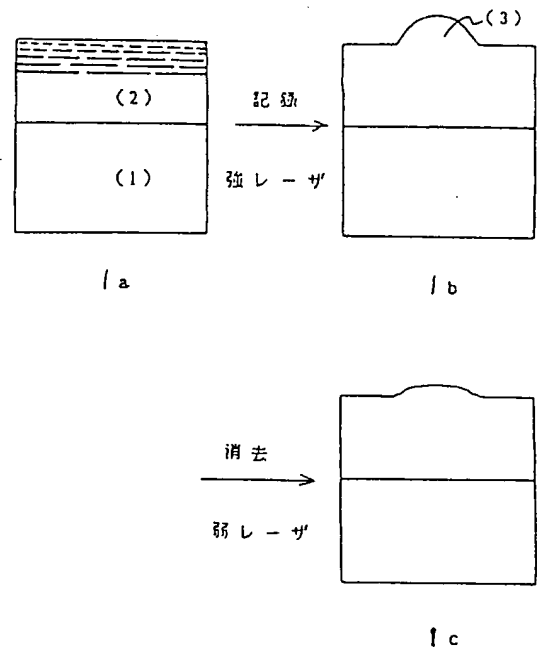
第1図は本発明の記録・消去の原理を示したものである。

面に参考例2の樹脂溶液を2500回転/分でスピコートした。かくして得た塗膜に参考例2と同一条件下でUV光照射を行うことにより、架橋媒体を得た。このものを線速度1.5 m/秒で回転しながら、発振波長830nm、強度10mWの記録用レーザー光を3MHzの周波数（デューティ比50）で照射したところ、CNRが55dBで直径1.1 μm の明瞭なバンパの列の形成が認められた。引続き、1.5 m/秒の線速度で媒体を回転しながら、このバンパ列上にビーム径1.2 μm 、発振波長780nmの7mW半導体レーザー光を連続照射したところ、上記のCNRは12dBまで減少し、顕微鏡観察でもバンパは確認ができない程度に消滅していた。この結果から、上記の記録媒体は回転しながら記録したり、連続消去することも可能であることが判った。

(比較例1)

実施例3で用いたエポキシアクリレートにUV光照射により架橋する代わりに、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）を該アクリレートに対して3重量部共存させて80℃にて2時間加熱する

第1図



特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田純博

